(11)Publication number:

59-012935

(43)Date of publication of application: 23.01.1984

(51)Int.CI.

C08J 3/28 // C08J 3/24 C08L 77/00

(21)Application number: 57-122418

(71)Applicant: SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing:

13.07.1982

(72)Inventor: UENO KEIJI

UDA IKUJIRO INUI TOSHIFUMI

#### (54) CROSSLINKED POLYAMIDE RESIN FORMED PRODUCT

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain titled product free from glass fiber but infusible even in a bath of molten solder, thus useful for electrical equipment parts, by carrying out a crosslinking, using a radiation, of a formed product made of a crosslinking auxiliary-incoraported polyamide resin comosition.

CONSTITUTION: A polyamide resin comosition incorporated with a crosslinking auxiliary, pref. triallyl (iso) cyanurate, is formed into, for example, a transformer bobbin-shaped product, followed by irradiating the product with a radiation (pref. an electron beam), to effect crosslinking. If required, the polyamide resin composition may be incorporated, in advance, with a flame-retardent and/or a filler.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# **BEST AVAILABLE COPY**

# 19 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

# ⑩公開特許公報(A)

7142—4 J

昭59—12935

① Int. Cl.<sup>3</sup> C 08 J 3/28 // C 08 J 3/24 C 08 L 77/00 識別記号 庁内整理番号 7180-4 F 7180-4 F ❸公開 昭和59年(1984)1月23日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 3 頁)

# **匈架橋ポリアミド樹脂成型物**

②特 願 昭57-122418

②出 願 昭57(1982)7月13日

⑩発 明 者 上野桂二

大阪市此花区島屋1丁目1番3 号住友電気工業株式会社大阪製

作所内

⑩発 明 者 宇田郁二郎

鹿沼市さつき町3番の3住友電 気工業株式会社関東製作所内

⑫発 明 者 乾稔史

鹿沼市さつき町3番の3住友電 気工業株式会社関東製作所内

⑪出 願 人 住友電気工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

四代 理 人 弁理士 上代哲司

明 細 書

1. 発明の名称

架橋ポリアミド樹脂成型物

2. 特許請求の範囲

(i) 架橋助剤を配合したポリアミド樹脂組成物より成る成型物を放射線照射により架橋せしめたことを特徴とする架橋ポリアミド樹脂成型物。

(2) 架橋助剤としてトリアリルシアヌレートを用いる特許請求範囲第1項記載の架橋ポリアミド樹脂成型物。

(3) 架橋助剤としてトリアリルイソシアヌレートを用いる特許請求範囲第1項記載の架橋ポリアミ ド樹脂成型物。

(4) 架橋助剤を配合したポリアミド樹脂に、難燃剤かよび充塡剤等を加えて難燃化した樹脂組成物から成形して成る特許請求範囲第1項記載の架橋ポリアミド樹脂成型物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電気機器部品として使用出来る架構したポリアミド樹脂成型物に関する。

ナイロンも、ナイロン12と云つたポリアミド 樹脂は優れた耐熱性、機械特性等を有することから、エンジニアリングブラスチックとして種々の用途に使用されている。例えば、電気部品としてコネクター等の成型品、ギャー等の機械部品として使用されている。

しかしながら、具体的にこれらの成型品を使用する場合についてみると、例をはコネクターの場合、リード線等の接続の為、半田付けされることが多く、この場合300~350℃という高温の半田浴に浸漬されてもその形状を保持することが要求される。

ところが、ポリアミド樹脂は180℃~260℃ とい う比較的高い融点をもつているとはいうものの前 述の半田浴温に比べると低いため、半田浴中で溶 融してしまい、ポリアミド樹脂そのままでは使用 出来ない。

このため、一般にはポリアミド樹脂にガラス繊維を添加し、耐熱性や耐半田性の向上をはかつている。しかし、ガラス繊維等で強化すると、半田

持開昭59-12935 (2)

浴に対する欠陥は改善することができるものの、 マモウによる成型機スクリューの損傷等が大きく なるという問題がある。

本発明者は、ポリアミド樹脂でガラス繊維を使用せず、しかも半田浴中で溶融しない樹脂成型物を得るべく検討した結果、ポリアミド樹脂に架橋助剤を配合したものを放射線照射によつて架橋させるならば上記の欠点を解消しうることを見出した。

以下にこの発明を詳細に説明する。

一般にポリマーの架橋方法としては、(1) 有機過酸化物による架橋、(2) 放射線架橋、(3) 有機シラン 架橋などが知られている。ポリアミド樹脂の架橋では、該樹脂の融点が 160~260 でと高く、加工温度(200~300 で)でも分解せずに分解温度が300で以上というような有機過酸化物は、一般には存在しないので、(1) の有機過酸化物による架橋は出来ない。

また(3)の有機シランによる架橋では、アルコキ シシランをポリアミド樹脂にグラフト化させる必

トリアクリレートなどのトリアクリレート系、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリレート系、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルヌレート、ジアリルフヌレートなどである。

これらの架橋助剤をポリアミド樹脂に添加した後、ポピンに成形し、電子線照射を行なつた。その後、350℃の半田浴に5秒間浸漬した。その結果、架橋助剤として、トリアリルシアヌレートを用いた成型品は、上記半田浴に浸漬しても形状を保持していたが、これ以外の架橋助剤を用いた成型品は形状保持性に劣つていた。

さらにトリアリルシアヌレートあるいはトリアリルイソシアヌレートを架橋助剤とし、これに難燃剤を添加したポリアミド樹脂組成物からなる電子線照した成型品では、350℃の半田浸漬でも形状を保持するとともに、UL規格(UL-94)の燃焼テストでもULV-Oの結果を示し、鍵燃性

要があるが、200℃近くではアルコキシシランが 揮散してしまうため、この方法も不可能である。

そこで、ポリアミド樹脂に対して放射線照射による架橋を検討した。放射線としては電子線、 r線などがあるが、工業的には電子線を用いるのが効率よく有利であることが、電子線照射による方法を検討した。

ボリアミド樹脂としては、ナイロン12を用い、まずナイロン12単独で空気中で電子線照射を行なつた。所がナイロン12単独では殆んど効果なく、350℃の半田浴に5秒間浸漬した所、完全に溶融してしまつた。

そこで、架橋助剤をポリアミド樹脂に配合する ことの検討を行なつた。架橋助剤としては、よく 知られている多官能性モノマーを使用した。即ち、 ジエチレングリコールジアクリレートのようなジ アクリレート系、エチレングリコールジメタクリ レート、ジブロピレングリコールジメタクリレート トなどのジメタクリレート、トリメチロールフロバン

であることが認められた。

又、電子線照射に変えて、 <sup>60</sup>Co の r 線照射を行なった所、電子線照射と同様に、 350℃半田浴に 5 秒間浸漬しても溶解しないことが認められた。

以上のように本発明の架橋ポリアミド樹脂成型物は、ポリアミド樹脂にトリアリルシアヌレートあるいはトリアリルイソシアヌレートなどの架橋助剤を加え放射線架橋を行なうためポリアミド樹脂の融点以上に加熱しても、溶融変形することなく形状を保持することができるのである。

次に本発明を実施例により詳細に説明する。 実施例

ポリアミド樹脂(ナイロン12)に第1表の架 振助剤等を加えた樹脂組成物を、型締圧力70 t の射出成型機を用い、第1図に示した形状のトラ ンス用ポピンを成形した。又、組成 C の樹脂組成 物は、 0.2 mm 厚の板状試料を燃焼試験用に成形し た。その後、これら成型物を、 2MeV の電子線加 速器を用い電子線を 5 Mrad・及び 4 0 万キューリ ーの 60 Coを用いて線を 5 Mrad 照射した。次いて

特開昭59~ 12935 (3)

このポピンにエナメル線を巻線し、ピン立てを行ない電源 トランスと成し、350℃の半田浴に5 一秒間浸漬し、ピンとエナメル巻線を半田漬けし、ポピンの形状変化をしらべ、第1表の結果を得た。即ち、放射線照射した成型物は半田浸漬してもすべて形状保持していた。

また、燃焼テストの結果、組成とよりなる成型物は、UL-94.V-0に相当する難燃性を有していることが認められた。

## 比較例

比較例として、第1表に示す架橋助剤を加えない組成物を使用して、実施例と同じ形状のトランス用ポピンを射出成型し、組成fの樹脂組成のには、燃焼試験用試料として、0.2 mm 厚例とては、燃焼試料も合せて成形した。該成型物を実施のと同様に、2 MeVの電子線加速器及び40万キュストのの。CO線源を用い、各々5 Mrad 電子線レルにエナメルはなを巻線し、ピン立てを行ない電源トランスと成し、実施例と同じく半田浸渍を行なつた。その結

果、未照射、照射を問わず比較例配合の組成物よりなる成型物は、すべて半田浴浸漬により、ピンの位置ずれが発生し、実用に供さないことが認められた。また比較例中組成 f を用いた成型物では、UL-9 4 の垂直燃焼テストの結果、 
治火試料が 
流下し、下に敷いた船が燃えてしまつた。

第1表

	実 施 例			比 較 例		
	a	b	С	a	e	f
ダイアミドL-1940(1)	100	100	100	100	100	100
トリアリルイソシアヌレート	2		5	•		
トリアリルシアヌレート		2			-	
トリメチロ―ルプロパン トリメタクリレート					2	5
デカプロモジフエニルエーテル			30			30
三酸化アンチモニー			10			10
半田浸漬テスト(2)						
未 照 射	×	×	×	×	×	×
電子線 5 Mr a d	<b>©</b> .	0	0	×	×	×
r線 Mrad	0	0	0	×	×	×
UL94燃焼テスト	-	_	v-0		-	綿も之

注(1) 1 2 ナイロン、ダイセル化学商品名

(2) 350℃半田浴5秒浸渍

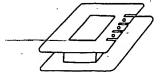
◎:変化なし

×:ピン位置ずれ

4 図面の簡単な説明

第.1 図は本発明実施例の成形物(トランス用ポビン)を示す。

代理人 弁理士 上代 哲



力1团